This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

This Page Blank (uspto)





INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

H05B 33/14, C09K 11/06, H01L 33/00

(11) Internationale Ver ffentlichungsnummer:

WO 98/02018

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

15. Januar 1998 (15.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/03439

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Juli 1997 (01.07.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 27 070.7

5. Juli 1996 (05.07.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Wernerstrasse 51, D-70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, D-45479 Mülheim an der Ruhr (DE). HUEPPAUFF, Martin [DE/DE]; Sulzauerstrasse 10, D-70563 Stuttgart (DE). JONDA, Christoph [DE/DE]; Hummelbergstrasse 2a, D-70195 Stuttgart (DE). TERRELL, David [GB/BE]; Diependaele 4, B-2547 Lint (BE). QUINTENS, Dirk [BE/BE]; Meesfortbaan 221, B-2500 Lier (BE), ANDRIES. Hartwig [BE/BE], Nieuwstraat 26, B-9150 Rupelmonde (BE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENTS USING BLEND SYSTEMS

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE ANORDNUNGEN UNTER VERWENDUNG VON BLENDSYSTEMEN

(57) Abstract

The invention concerns electroluminescent arrangements composed of a substrate, an anode, an electroluminescent element and a cathode, at least one of the two electrodes being transparent in the visible spectrum range. The electroluminescent electrode can contain the following components in sequence: an electroluminescent, hole-injecting, hole-transporting zone, an electron-transporting zone and an electron-injecting zone. The invention is characterized in that the hole-injecting and hole-transporting zone contains an optionally substituted tris-1,3,5-(aminophenyl) benzene compound A or a mixture thereof, and the electroluminescent element optionally contains a further functionalized compound selected from the group comprising hole-transporting materials, a luminescent material B and optionally electron-transporting materials. In addition to component A, the hole-injecting and hole-transporting zone can comprise one a plurality of further hole-transporting compounds. At least one zone is present, individual zones can be omitted and the zone (s) present can assume a plurality of functions.

(57) Zusammenfassung

Elektrolumineszierende Anordnungen, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann: eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und lochtransportierende Zone eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung A oder eine Mischung davon ist und das elektrolumineszierende Element gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material B und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthält, wobei die lochinjizierende und lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tachad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikiman
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malewi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ.	Ushekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volkarepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		Dan July W.C.
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Ruminien		
CZ	Techechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dinemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

20

Elektrolumineszierende Anordnungen unter Verwendung von Blendsystemen

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großflächige Anordnungen sind nicht möglich.

Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-P 4 539 507, US-P 4 769 262, US-P 5 077 142, EP-A 406 762, EP-A 278 758, EP-A 278 757).

Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene (PPV)) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben: G. Leising et al., Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32 (1992); Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-A 443 861, WO-A-9203490 und 92003491 beschrieben.

EP-A 0 294 061 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger at al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO 92/16023).

Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt: M. Stolka et al., Pure & Appt. Chem., Vol. 67, No. 1, pp. 175-182, 1995; H. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 532 798

Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

ì Träger, Substrat 5 2 Basiselektrode 3 Löcher-injizierende Schicht 4 Löcher-transportierende Schicht 5 Licht-emittierende Schicht 6 Elektronen-transportierende Schicht 10 7 Elektronen-injizierende Schicht 8 Topelektrode 9 Kontakte 10 Umhüllung, Verkapselung.

Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar.

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylen) beschrieben.

Der Aufbau von Mehrschichtsystemen kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings kann der Anlöseprozeß einer bereits aufgebrachten Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht in bestimmten Fällen eine Schwierigkeit darstellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Leuchtdichte, wobei die aufzuhringende Mischung gießbar aufgebracht werden kann.

25

30

10

15

20

25

Es wurde gefunden, daß elektrolumineszierende Anordnungen, die untengenanntes Blendsystem enthalten, diese Anforderungen erfüllen. Im folgenden ist der Begriff Zone auch mit Schicht gleichzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann:

Eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und/oder eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und/oder lochtransportierende Zone eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung A oder eine Mischung davon ist und das elektrolumineszierende Element gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material B und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthält, wobei die lochinjizierende und lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.

Eine Zone kann mehrere Aufgaben übernehmen, d.h. daß eine Zone z.B. lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektroneninjizierende und/oder elektronentransportierende Substanzen enthalten kann.

Das elektrolumineszierende Element kann ferner einen oder mehrere transparente polymere Binder C enthalten.

Die gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzol-Verbindung A steht für eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (I)

in welcher

5

10

15

R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

 R^3 und R^4 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, C_1 - C_4 -Alkoxcarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxycarbonyl- C_1 - C_4 -alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, Naphthyl- C_1 - C_4 -alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Naphthyl.

Besonders bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

R² steht vorzugsweise für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, oder Chlor.

Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-P 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographie beschrieben, welches hiermit ausdrücklich als Bestandteil der Beschreibung aufgenommen wird ("incorporated by reference"). Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Trisaminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann

(4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt.

Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen genannt, wobei die Substitution am Phenylring sowohl in ortho, meta und/oder para zum Aminstickstoff erfolgen kann:

$$H_{5}C_{2}$$

$$H_{5}C_{2}$$

$$H_{5}C_{2}$$

$$H_{5}C_{2}$$

$$H_{5}C_{2}$$

$$H_{5}C_{2}$$

$$H_{5}C_{2}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7

$$H_{7}C_{3}$$
 $C_{3}H_{7}$
 $C_{3}H_{7}$

}

$$H_9C_4$$
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9

$$C_4H_9$$
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{5}$$

$$C_6H_5$$
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5
 C_6H_5

$$H_{3}C_{4}$$
 $H_{3}C_{4}$
 $H_{3}C_{4}$
 $H_{3}C_{4}$
 $H_{3}C_{5}$
 $H_{3}C_{5}$

OCH₃

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5

$$H_{5}C_{2}O$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{2}H_{5}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$OC_{3}H_{7}$$

$$H_{7}C_{3}O$$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$

$$H_9C_4O$$
 OC_4H_9
 OC_4H_9
 OC_4H_9

$$H_{g}C_{4}O$$
 $OC_{4}H_{g}$
 $OC_{4}H_{g}$
 $OC_{4}H_{g}$

$$H_9C_4O$$
 OC_4H_9
 H_9C_4O
 OC_4H_9
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5

$$H_{5}C_{6}O \longrightarrow OC_{6}H_{5}$$

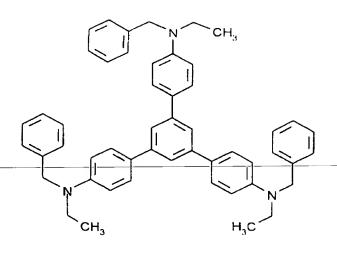
$$H_{5}C_{6}O \longrightarrow OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5}$$

$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5

$$H_5C_2$$
 N
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5



20

25

Neben der Komponente A können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z.B. in Form einer Mischung mit der Komponente A, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), wobei auch Gemische von Isomeren umfaßt werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen mit Verbindungen von A - mit der allgemeinen Formel (I) - mit verschiedener Struktur handeln.

Eine Zusammenstellung möglicher lochinjizierender und lochleitender Materialien ist in EP-A 532 798 angegeben.

Im Falle von Mischungen der Komponente A) können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis zwischen 0 und 100 Gew.-% (bezogen auf die Mischung A)) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden 1 bis 99 Gew.-% und 99 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 95 Gew.-% und 95 bis 5 Gew.-% eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden 30 bis 70 Gew.-% bzw. 70 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

Beispielhast seien genannt:

Anthracen-Verbindungen, z.B. 2,6,9,10-Tetraisopropoxyanthracen; Oxadiazol-Verbindungen, z.B. 2,5-Bis(4-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol, Triphenylamin-Verbindungen, z.B. N,N'-Diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin; aromatische tertiäre Amine, z.B. N-Phenylcarbazol, N-Isopropyl-carbazol und Verbindungen, die in lochtransportierenden Schichten einsetzbar sind, wie sie in der japanischen Patentanmeldung Offenlegungsnr. 62-264 692 beschrieben sind; ferner Pyrazolin-Verbindungen, z.B. 1-Phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminophenyl)-2-pyrazolin; Styryl-Verbindungen, z.B. 9-(p-Diethylaminostyryl)-anthrazen; Hydrazon-Verbindungen, z.B. Bis-(4-dimethylamino-2-methylphenyl)-phenyl-methan; Stilben-Verbindungen, z.B. α-(4-Methoxyphenyl)-4-N,N-diphenylamino-(4'-methoxy)stilben, Enamin-Verbindungen, z.B. 1,1-(4,4'-diethoxyphenyl)-N,N-(4,4'-dimethoxyphenyl)enamin; Metall- oder Nichtmetall-Phthalocyanine und Porphyrin-Verbindungen.

Bevorzugt sind Triphenylamin-Verbindungen und/oder aromatische tertiäre Amine, wobei die beispielhaft genannten Verbindungen besonders bevorzugt sind.

Materialien, die lochleitende Eigenschaften aufweisen und als Mischpartner zur Komponente A eingesetzt werden können, sind beispielsweise

5

$$X^1 = H, CH_3, C_2H_5, OCH_3, OC_2H_5, OC_6H_5$$

$$X^2 = H, CH_3, C_2H_5, OCH_3, OC_2H_5, OC_6H_5$$

10

15

Diese und weitere Beispiele sind beschrieben in J. Phys. Chem. 1993, 97, 6240-6248 und Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 20, 2679-2681.

Der Binder C) steht für Polymere und/oder Copolymere wie z.B. Polycarbonate, Polyestercarbonate, Copolymere des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren wie z.B. Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol, Vinylacetat- und Vinylalkoholpolymere und -copolymere, Polyolefine, cyclische Olelfincopolymere, Phenoxyharze usw. Es können auch Mischungen verschiedener Polymere eingesetzt werden. Die polymeren Binder C) weisen Molekulargewichte von 10 000 bis 2 000 00 g/mol auf, sind löslich und filmbildend und sind im sichtbaren Spektralbereich transparent. Sie sind z.B. beschrieben in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed. bei A. Wiley-Intersciencepublication. Sie werden üblicherweise in einer Menge bis zu 95, vorzugsweise bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus A) und B), eingesetzt.

Die Komponente B) steht für eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)

$$\begin{bmatrix} z \\ c \\ c \\ N \\ 0 \\ Ne \end{bmatrix}_{m} \longleftrightarrow \begin{bmatrix} z \\ c \\ C \\ N \\ 0 \\ Ne \end{bmatrix}_{m}$$

worin

Me für ein Metall steht,

20 m eine Zahl von 1 bis 3 ist und

Z unabhängig in beiden Formen für Atome steht, die einen Kern vervollständigen, der wenigstens aus 2 kondensierten Ringen besteht.

Generell können ein-, zwei- oder dreiwertige Metalle benutzt werden, von denen bekannt ist, daß sie Chelate bilden.

Das Metall kann ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall sein, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor oder Aluminium.

Z vervollständigt ein heterocyclisches Molekülteil, das wenigstens aus zwei kondensierten Ringen besteht, von denen einer ein Azol- oder Azinring ist, wobei weitere zusätzliche aliphatische oder aromatische Ringe an die beiden annelierten Ringe angebunden sein können.

Geeignete Beispiele für die Komponente B) sind die Oxin-Komplexe (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von Al³⁴, Mg²⁴, In³⁴, Ga³⁴, Zn²⁴, Be²⁴, Li⁴, Ca²⁴, Na⁴ oder Aluminiumtris(5-methyloxin)_R und Galliumtris(5-chloro-chinolin). Auch Komplexe mit Seltenenerd-Metallen sind einsetzbar.

15 Beispiele für Komponente B sind

$$Alq_3$$
 $q =$

 Inq_3 , Gaq_3 , Znq_2 , Beq_2 , Mgq_2 ,

oder $Al(qa)_3$, $Ga(qa)_3$, $In(qa)_3$, $Zn(qa)_2$, $Be(qa)_2$, $Mg(qa)_2$ wobei

20 Es können eine oder mehrere Verbindungen der Komponente B) eingesetzt werden.

Die Verbindungen bzw. die Oxin-Komplexe gemäß Komponente B sind allgemein

10

15

20

25

bekannt und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. US 4 769 292).

Die erfindungsgemäßen elektrolumineszierenden Anordnungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine lichtemittierende Schicht aufweisen, die eine Mischung der Komponenten A) und B) in gegebenenfalls einem transparenten Binder C) enthält. Dabei ist das Gewichtsverhältnis von A) und B) untereinander variabel einstellbar.

Der Gewichtsanteil der Summe der Gewichtsanteile von A) und B) im polymeren Binder liegt im Bereich von 0,2 bis 98 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%.

Das Gewichtsverhältnis A:B der Bestandteile A und B liegt zwischen 0,05 und 20, bevorzugt 0,2 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 8, insbesonders 0,3 bis 7. Die Komponenten A) und B) können entweder aus einem Bestandteil oder einem Gemisch von Bestandteilen beliebiger Zusammensetzung bestehen.

Zur Herstellung der Schicht werden die Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) in einem geeigneten Lösemittel gelöst und durch Gießen, Rakeln oder spincoating auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dabei kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, Polysulfon oder Polyimid eingesetzt werden.

Als transparente Elektroden sind geeignet

- a) Metallooxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.,
 - b) semi-transparente Metallfime, z.B. Au, Pt, Ag, Cu etc.,
 - c) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc.

Die Metalloxid- und die semitransparenten Metallfilmelektroden werden durch

15

20

25

30

Ş

Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht. Die leitfähigen Polymerfilme werden durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln etc. aus der Lösung aufgebracht.

Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere μm, vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

Die elektrolumineszierende Schicht wird direkt auf die transparente Elektrode oder auf eine gegebenenfalls vorhandene ladungstransportierende Schicht als dünner Film aufgebracht. Die Dicke des Films beträgt 10 bis 500 nm, vorzugsweise 20 bis 400 nm, besonders bevorzugt 50 bis 250 nm.

Auf die elektrolumineszierende Schicht kann eine weitere ladungstransportierende Schicht eingefügt werden, bevor eine Gegenelektrode aufgebracht wird.

Eine Zusammenstellung von geeigneten ladungstransportierenden Zwischenschichten, bei denen es sich um loch- und/oder elektronenleitenden Materialien handeln kann, die in polymerer oder niedermolekularer Form gegebenenfalls als Blend vorliegen können, ist in EP-A 532 798 aufgeführt. Besonders geeignet sind speziell substituierte Polythiophene, die über lochtransporierende Eigenschaften verfügen. Sie sind beispielsweise in EP-A 686 662 beschrieben.

Der Gehalt an niedermolekularem Lochleiter in einem polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 97 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 85 Gew.-%. Die lochinjizierenden bzw. lochleitenden Zonen können mit verschiedenen Methoden deponiert werden.

Filmbildende Lochleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch die lochinjizierende bzw. lochleitende Zone Anteile einer elektrolumineszierenden Substanz enthalten.

Blends, die ausschließlich aus niedermolekularen Verbindungen bestehen, können aufgedampft werden; lösliche und filmbildende Blends, die neben niedermolekularen Verbindungen auch einen Binder C) enthalten können (nicht notwendigerweise), können aus einer Lösung z.B. mittels Spin-Loating, Gießen, Rakeln deponiert werden.

10

Es ist auch möglich, emittierende und/oder elektronenleitende Substanzen in einer separaten Schicht auf die lochleitende Schicht mit der Komponente A aufzubringen. Dabei kann eine emittierende Substanz auch der die Verbindung A enthaltenden Schicht zudotiert ("Dopant") und zusätzlich eine elektronenleitende Substanz aufgebracht werden. Eine elektrolumineszierende Substanz kann auch der elektroneninjizierenden bzw. elektronenleitenden Schicht zugesetzt werden.

Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern im polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 95 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.

Die Gegenelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent seinkann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Al, Au, Ag, Mg, In, etc. oder Legierungen und Oxide dieser, die durch Techniken wie Aufdampsen, Aufsputtern, Platinierung aufgebracht werden können.

Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z.B. Metalldrähte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht.

Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2000 nm. Sie zeigen im Bereich von 200 bis 2000 nm Photolumineszenz.

Die erfindungsgemäßen Anordnungen sind zur Herstellung von Einheiten zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung geeignet.

Beispiel 1

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems aus

A:
$$H_{5}C_{2}$$

$$N$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

$$C_{2}H_{5}$$

8-Hydroxychinolin Aluminiumsalz (Aluminiumoxinat)

C: Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)

Eine I %ige Lösung besteht aus I Gewichtsteil A, I Gewichtsteil B und 4

5

Gewichtsteilen C in Dichlorethan wird mit einem handelsüblichen Spincoater mit einer Umdrehungszahl von 400/min auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Baltracon 255 der Firma Balzers) verteilt.

Die Schichtdicke beträgt 100 nm.

Als Gegenelektrode wie Mg/Ag im Verhältnis 10:1 durch thermische Codeposition aufgebracht.

Nach Kontaktierung und Anlegen eines elektrischen Feldes zeigt die Anordnung ab etwa 7 V visuell erkennbare Elektrolumineszenz im grünen Spektralbereich. Die Helligkeit beträgt 355 cd/m² bei einem Strom von 19 mA/cm² und einer Spannung von 16 V.

Beispiel 2

10

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems, bestehend aus:

A) I Gewichtsteil der folgenden Verbindung:

15 B) I Gewichtsteile Alg₃

C) 4 Gewichtsteile Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)

Schichtherstellung sowie Kontaktierung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Helligkeit beträgt bei einer angelegten Spannung von 16 V und einem Strom von 22,6 mA/cm³ 455 cd/m².

Beispiel 3

5

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems, bestehend aus

A) 1 Gewichtsteil der folgenden Verbindung:

$$H_5C_2$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

10 B) 1 Gewichtsteil Alq₃

C) 4 Gewichtsteile Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)

Schichtherstellung und Kontaktierung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Helligkeit beträgt bei einer angelegten Sapnnung von 20 V und einem Strom von 18,7 mA/cm² 310 cd/m²

Beispiel 4

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems, bestehend aus

A) 1 Gewichtsteil der folgenden Verbindung:

- 5 B) 1 Gewichtsteil Alg₃
 - C) 4 Gewichtsteile Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)

Schichtherstellung und Kontaktierung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Helligkeit beträgt bei einer angelegten Sapnnung von 15 V und einem Strom von 17,6 mA/cm² 250 cd/m².

Beispiel 5

Elektrolumineszierende Anordnung mit einer lochleitenden Schicht auf der Basis

A) einer Mischung der Lochleiter (1:1 Gew.-Verhältnis)





B) einer elektronenleitenden bzw. emittierenden Schicht auf der Basis

8-Hydroxychinolin Aluminiumsalz (Aluminiumoxinat)

und

5 C) Polystyrol (Aldrich, 89555 Steinheim, Deutschland, Artikelnummer: 18, 242-7)

Eine 1 %ige Lösung, bestehend aus 1 Gew.-Teil A, 1 Gew.-Teil B und 1 Gew.-Teil C in Dichlorethan wird mit einem handelsüblichen Spincoater mit einer Umdrehungszahl von 800 U/min auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Baltracon 255 der Firma Balzers) verteilt. Auf diese lochleitende Schicht wird eine elektronenleitende bzw. emittierende Schicht, bestehend aus Alq₃ bei 10⁻⁶ mbar aufgedampft. Die Schichtdicke beträgt ca. 60 nm.

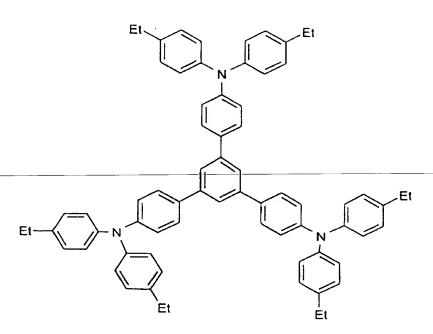
Als Gegenelektrode wird eine MgAg-Legierung im Verhältnis 10:1 durch thermische Kodeposition aufgebracht. Das System emittiert grünes Licht. Bei einer Spannung ab 3 V emittiert die Diode grünes Licht.

Beispiel 6

10

15

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis der Komponente A:



Eine 1,5 %ige Lösung aus A) in Chloroform wird mit einem handelsüblichen Spincoater bei der Umdrehungszahl von 1000/min auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Baltracon 255 der Firma Balzers) verteilt. Die Schicht beträgt 120 nm.

5 Als Gegenelektrode wird Al durch thermische Verdampfung aufgebracht.

Nach Kontaktierung und Anlegen einer elektrischen Spannung läßt sich ab 8 V mit einer Si-Photodiode Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 20 V fließt ein Strom von 25 mA/cm² und die Leuchtdichte beträgt 2 cd/m². Die Farbe der Elektrolumineszenz ist blau.

10

15

25

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Elektrolumineszierende Anordnungen, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann: eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und/oder eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und /oder lochtransportierende Zone eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung A oder eine Mischung davon ist und das elektrolumineszierende Element gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material B und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthält, wobei die lochinjizierende und lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.
- 2. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolumineszierende Element einen transparenten polymeren Binder C) enthält.
 - 3. Elektrolumineszierende Anrodnungen gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindung A) eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (I) ist

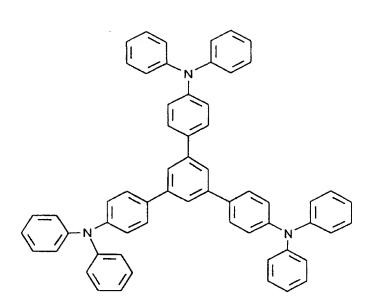
in welcher



- R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,
- R^3 und R^4 unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, Alkoxycarbonyl-substituiertes C_1 - C_{10} -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen,

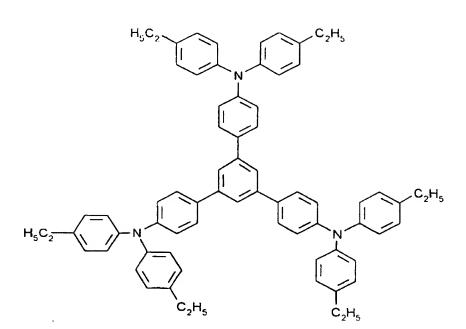
oder eine Mischung von Verbindungen der Formel (I) mit lochtransportierenden Verbindungen, die von der Formel (I) verschiedene Strukturhaben.

- 4. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei in Formel (I)
- 10 R² für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht,
 - R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl und-oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl, Naphthyl- C_1 - C_4 -alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen.
- 15 5. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, worin das tertiäre Amin A) ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen:





$$H_5C_2$$
 C_2H_5
 H_5C_2
 C_2H_5
 C_2H_5



$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5



$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7

$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 C_3H_7
 C_3H_7





$$H_7C_3$$
 C_3H_7
 H_7C_3
 C_3H_7

$$H_gC_4$$
 C_4H_g
 C_4H_g
 C_4H_g



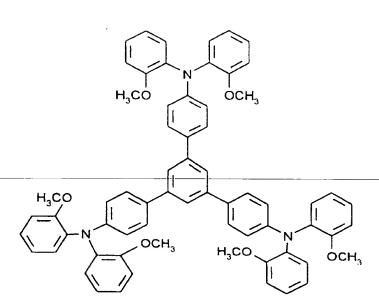
$$H_{g}C_{4}$$

$$C_{4}H_{g}$$

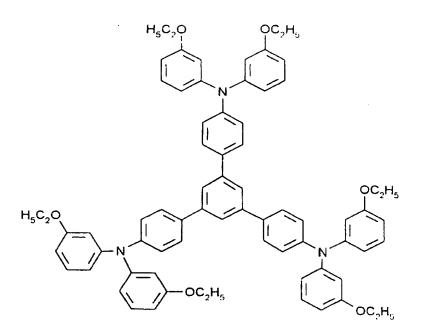
$$C_{4}H_{g}$$

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ &$$

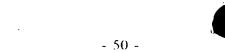




$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5



$$H_5C_2O$$
 OC_2H_5
 OC_2H_5
 OC_2H_5



$$H_{7}C_{3}O$$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{3}H_{7}$

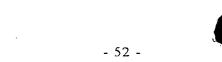
$$H_7C_3O$$
 OC_3H_7
 OC_3H_7
 OC_3H_7





$$H_{7}C_{3}O$$
 $OC_{3}H_{7}$
 $H_{7}C_{3}O$
 $OC_{3}H_{7}$
 $OC_{4}H_{9}$
 $OC_{4}H_{9}$

OC₄H₉



$$H_{9}C_{4}O$$
 $OC_{4}H_{9}$
 $OC_{4}H_{9}$
 $OC_{4}H_{9}$

$$H_{9}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{9}$$

$$H_{9}C_{4}O$$

$$OC_{4}H_{9}$$



$$H_{5}C_{6}O \longrightarrow OC_{6}H_{5}$$

$$H_{5}C_{6}O \longrightarrow OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5}$$

$$OC_{6}H_{5}$$

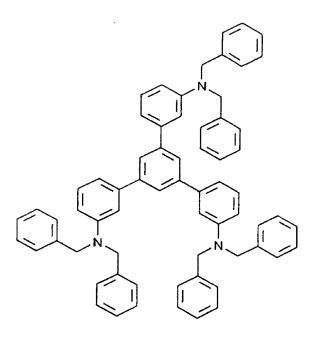
$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5



$$H_5C_6O$$
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5
 OC_6H_5

$$H_{5}C_{2}$$
, $C_{2}H_{5}$
 $H_{5}C_{2}$, $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$







$$C_{2}H_{5}$$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$
 $C_{2}H_{5}$

6. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei Komponente B) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist

$$\begin{bmatrix} z \\ c \\ c \\ N \\ 0 \\ N_{e} \end{bmatrix}_{m} \longleftrightarrow \begin{bmatrix} z \\ c \\ N \\ 0 \\ N_{e} \end{bmatrix}_{m}$$

worin

Me für ein Metall steht,

m eine Zahl von 1 bis 3 ist und

5



PCT/EP97/03439



- Z_{\cdot} unabhängig in beiden Formen für Atome steht, die einen Kern vervollständigen, der wenigstens aus 2 kondensierten Ringen besteht.
- 7. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 6, wobei Me für ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall steht, welches Chelate bildet.
- 5 8. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei der transparente Binder ausgewählt ist aus der Gruppe Polycarbonate, Polyestercarbonate, Copolymere des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren, Polyolefine, cyclische Olelfincopolymere, Phenoxyharze.
- 10 Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 6, wobei Komponente 9. B) ausgewählt ist aus Oxin-Komplexen (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von Al3+, Mg2+, In3+, Li+, Ca2+, Na+ oder Aluminiumtris(5-methyloxin)_R und Galliumtris(5-chloro-chinolin) oder Seltenenerd-Metallkomplexen.
- Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei der Ge-10. 15 wichtsanteil der Summe der Gewichtsanteile von A) und B) im polymeren Binder im Bereich von 0,2 bis 98 Gew.-% liegt (bezogen auf 100 Gew.-% aus A + B + C) und das Gewichtsverhältnis A):B) der Komponenten A) und B) zwischen 0,05 und 20 liegt.
- 11. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 10, wobei das 20 elektrolumineszierende Element eine weitere ladungstransporierende Substanz aus der Gruppe der loch- und/oder elektronenleitenden Materialien enthält.
 - 12. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 11, wobei das elektrolumineszierende Element aus einem Einschichtsystem besteht.
- 25 13. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 12, wobei das elektrolumineszierende Element nur aus einer Zone besteht, die eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung, 8-Hydroxychinolin-Aluminiumsalz (Aluminiumoxilat) und Polyvinvlcarbazol enthält.





14. Verwendung der elektrolumineszierenden Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 13 zur Be-/Hinterleuchtung, Informationsdarstellung und zum Aufbau von Segment- oder Matrixanzeigen.

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER H05B33/14 C09K11/06 H01L33/0	0	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	ion and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
IPC 6	poumentation searched (classification system followed by classification H05B C09K H01L		
	tion searched other than minimum documentation to the extent that su		rched
Electronio d	tata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)	
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		2
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 731 625 A (EASTMAN KODAK) 11 September 1996 see the whole document US 5 487 953 A (Y.SHIROTA & AL) 30 January 1996 see the whole document		1,3-7,9, 11-14
X			1,3-7,9, 11-14
A,P	EP 0 766 498 A (EASTMAN KODAK) 2 1997 see the whole document	April	1,3,6,7, 9,11-14
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed i	п аплех.
° Special c	ategories of cited documents :		at the same
"A" docum	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance cocument but published on or after the international	"T" later document published after the inter- or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention. "X" document of particular relevance; the c	the application but cory underlying the
which	date lent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified)	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the o cannot be considered to involve an inv	be considered to current is taken alone laimed invention
"O" dooun other "P" docum	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means nent published prior to the international filing date but	document is combined with one or moments, such combination being obvior in the art. *&* document member of the same patent	ore other such doou- us to a person skilled
	than the priority date claimed a actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	
	8 October 1997	17.10.97	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Drouot, M-C	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 97/03439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 731625 A	11-09-96	US 5554450 A JP 8259940 A	10-09-96 08-10-96
US 5487953 A	30-01-96	JP 7090256 A	04-04-95
EP 766498 A	02-04-97	US 5593788 A	14-01-97

A. KLASSI IPK 6	H05B33/14 C09K11/06 H01L33/0	00	
Nach der in	iternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	stikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchies IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo H05B C09K H01L	le)	
Recharchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, son	weit diese unter die recherchierten Gebiete i	allen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 0 731 625 A (EASTMAN KODAK) 11.September 1996 siehe das ganze Dokument		1,3-7,9, 11-14
X	US 5 487 953 A (Y.SHIROTA & AL) 30.Januar 1996 siehe das ganze Dokument		1,3-7,9, 11-14
A,P	EP 0 766 498 A (EASTMAN KODAK) 2. 1997 siehe das ganze Dokument	April	1,3,6,7, 9,11-14
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
"A" Veröffe aber r "E" åfteres Anme "L" Veröffe schei ander sollo ausge "O" Veröffe eine §	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist i Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist *X' Veröffentlichung von besonderer Bedeukann allein aufgrund dieser Veröffentlichung von besonderer Bedeukann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betre *Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeukann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *& Veröffentlichung, die Mitglied derselber	t worden ist und mit der r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden stung; die beanspruchte Erfindung ohung nicht als neu oder auf schlet werden stung; die beanspruchte Erfindung eit berühend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 8.0ktober 1997	Absendedatum des internationalen Re	cherohenberichts
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 Nt 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3016 Fav. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Drouot, M-C	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichu



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 731625 A	11-09-96	US 5554450 A JP 8259940 A	10-09-96 08-10-96
US 5487953 A	30-01-96	JP 7090256 A	04-04-95
EP 766498 A	02-04-97	US 5593788 A	14-01-97